

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60126233
PUBLICATION DATE : 05-07-85

APPLICATION DATE : 13-12-83
APPLICATION NUMBER : 58234747

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : TAKATANI HARUO;

INT.CL. : C07C 11/02 B01J 29/28 C07C 1/20

TITLE : PRODUCTION OF LOWER OLEFIN

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a lower olefin in high selectivity, by reacting methanol and/or dimethyl ether under a specific condition in the presence of a crystalline zeolite catalyst obtained by modifying a crystalline zeolite with a compound containing alkaline earth metal.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by reacting methanol and/or dimethyl ether at 250~750°C, preferably 300~650°C and a weight time space velocity of 0.1~20hr⁻¹ and a total pressure of 0.1~100atm, in the presence of a modified crystalline zeolite catalyst obtained by contacting a crystalline zeolite having an SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of ≥ 12 such as ZSM-5, ZSM-11, etc. with a solution of one or more compounds containing alkaline earth metal, thereby depositing said metal in the zeolite in an amount of at least 0.25wt%.

EFFECT: The by-production of paraffins and aromatic compounds is little, the carbon deposition on the catalyst is suppressed, and there is no lowering of the catalytic activity and the deterioration of the catalyst.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-126233

⑫ Int.Cl.⁴

C 07 C 11/02
B 01 J 29/28
C 07 C 1/20

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月5日

7059-4G
8217-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 低級オレフインの製造方法

⑮ 特 願 昭58-234747

⑯ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑰ 発明者 庄 司 宏 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑱ 発明者 岡 戸 秀 夫 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑲ 発明者 川 村 吉 成 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
⑳ 発明者 山 崎 康 義 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
㉑ 発明者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
㉒ 出願人 工業技術院長
㉓ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

明細書

1. 発明の名称

低級オレフインの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタノール及び/又はジメチルエーテルを、反応温度250~750°C、重量時間空間速度0.1~20 hr⁻¹、金圧力0.1~100気圧の条件下、結晶性ゼオライト触媒と接触させることからなる低級オレフインの製造方法において、前記ゼオライト触媒として、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が12以上であるゼオライトを、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属含有化合物で処理し、ゼオライト中に少なくとも0.25重量%の前記金属分を折出させた変性ゼオライトを用いることを特徴とする低級オレフインの製造方法。

(2) 前記温度が300~650°Cである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記カルシウムの量が前記変性ゼオライト触媒の1~20重量%である特許請求の範囲第1項又は

第2項記載の方法。

(4) 前記ストロンチウムの量が前記変性ゼオライト触媒の1~30重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(5) 前記バリウムの量が前記変性ゼオライト触媒の1~35重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(6) 前記ゼオライトが結合剤と混合したものである前記特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 前記ゼオライトがZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、又はZSM-48である前記特許請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、変性結晶性ゼオライト触媒を使用して、メタノール及び/又はジメチルエーテルから低級オレフインを製造する方法に関するものである。

本発明の低級オレフインの製造によれば、CO及

びCO₂への分解が少なく低級オレフィンが高選択率で得られ、パラフィン、芳香族の副生が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高温でも触媒活性の低下、触媒の劣化をもたらさない。

近年石油資源の供給に心配がもたれ、殊に我国では海外に依存する率が99%を超える現状にあつては、石炭、天然ガス等の有効利用が重要な課題となつており、メタン、CO等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の有機化合物の工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

従来、各種の結晶性アルミノシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミノシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミノシリケートゼオライトは天然に数多く存在すると共に、合成によつても得られ、一定の結晶構造を有し、構造内に多数の空隙及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排斥するという機能をもち、分子篩とも称される。空隙やトンネルに

素及びわずかに枝分れした炭化水素は吸着するが高度に分岐した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常SiO₂、Al₂O₃、アルカリ金属の各供給源、水及びテトラ- n -プロピルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによつて合成される。

メタノール及び/又はジメチルエーテルを反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体酸と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が出版されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭素数10までのガソリン留分を主体とする炭化水素を合成するのに優れており、その触媒としての寿命も比較的良く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するのに不適である。また同じくZSM-34は、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒として高いエチレン、プロピレンへの選択性を有する

特開昭60-126233(2)

ある細孔は結晶構造でSiO₂とAl₂O₃が酸素を共有して結合する形態によつて決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的陰性は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウム及び/又はカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造するには、SiO₂、Al₂O₃、アルカリ金属イオンの各供給源及び水を所望の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が採られている。また盛んとして有機窒素化合物ないしは有機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着能や触媒作用を持つた各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM系ゼオライトはテトラアルキルアンモニウム化合物、テトラアルキルホスホニウム化合物、ピロリジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着能と触媒作用が注目を集めている。そのうち、ZSM-5は5~6Åの中程度の大きさの細孔径を有するため、直鎖状炭化水

とはいうものの活性の低下が極めて早く、実用的でない。

本発明者らは、メタノール及び/又はジメチルエーテルを原料として炭化水素、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを選択的に生成し、かつ安定した活性を有する触媒の開発について観察研究を重ねた結果、ZSM-5、ZSM-11等の結晶性ゼオライトを、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属含有化合物の溶液と接触させて変性した結晶性ゼオライトがその目的に適合することを見い出した。

従来より、結晶性アルミノシリケートをアルカリ土類金属イオンで修飾することは広く知られており、通常はプロトン(H⁺)型の結晶性アルミノシリケートにアルカリ土類金属イオンをイオン交換により担持する方法が用いられる。

しかしながら、このイオン交換法では、アルカリ土類金属イオンを多量に担持せしめるのは困難であり、また多大な労力を要し、経済的でない。

特開昭60-126233(3)

例えば理論量の80%程度迄を導入するのが限度であり、通常は50%程度迄しか導入できない。

ところが驚くべきことに、本発明者らは、ZSM-5、ZSM-11等の結晶性ゼオライトを、アルカリ土類金属で変性することにより、極めて容易に所望の量を含有させることができ、又アルミニウムに対して等電的量以上にアルカリ土類金属イオンを含有させうこと、そして更にはメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応において本発明法によりアルカリ土類金属イオンを含有させた触媒がエチレンやプロピレン等のC₂～C₄低級オレフィンの選択的生成とカーボン生成の抑制、従つて触媒活性の持続性に優れていることを見い出した。

本発明における変性ゼオライトを得るための処理は、SiO₂/Al₂O₃モル比で12以上である従来公知のゼオライトを、カルシウム、バリウム又はストロンチウムを含有する化合物の水溶液と混合した後、蒸発乾固する。この場合、カルシウム、バリウム又はストロンチウム含有化合物は、種々

の無機、有機化合物が含まれる。変性ゼオライト中に含有させるアルカリ土類金属量は、金属換算で少なくとも0.25重量%であり、カルシウム及びストロンチウムについては好ましくは1～20重量%、バリウムについては好ましくは1～35重量%である。

本発明の触媒はそのまま使用することも、あるいは希望によつては適当な担体、例えば粘土、カオリソ、アルミナ等と混合して用いることも出来る。

次に本発明方法で得られた触媒を用いてメタノール及び/又はジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する方法を述べる。

メタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応は、これら原料をガスとして供給し、固体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。

反応は、広い範囲の条件で行うことができる。例えば反応温度300～600°C、重量時間空間速度

0.1～20hr⁻¹、好ましくは1～10hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧、好ましくは0.5～10気圧の条件下で行うことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等で希釈して触媒上に供給することも可能である。

本発明の方法において、生成物の流れは水蒸気、炭化水素、未反応原料から成り、反応条件を適当に設定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの割合を高めることが出来る。水蒸気及び炭化水素生成物は公知の方法によつて互いに分離、精製される。

本発明の触媒が用いられるオレフィン製造反応においては、メタノールもジメチルエーテルも共に出発原料であるので選択率の計算にあたつてはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料とみなして良い。

注目すべき点は、本発明方法で製造されたアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒はその他の比較例に比べて低級オレフィンへの選択率が高くパラフィン及びB.T.Xの生

成が少なく、高溫での触媒活性の低下がみられない点である。

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれに限定されるものではない。

参考例1～2及び比較例1～3で得られた変性ゼオライト粉末を圧力400kg/cm²で打鍛し、次いでこれを粉砕して10～20メッシュにそろえたもの2mLを内径10mmの反応管に充填した。液状メタノールを4mL/hr(反応は気相反応であるが、原料供給量を液相で表示すればLHSV=2hr⁻¹)の速度で気化器に送り、ここで10mL/minで送られてくるアルゴンガスと混合してほぼ常圧で反応管に送り、反応を行なつた。生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行なつた。その結果の要約を第1表に示す。第1表に示された結果からわかるように、本発明方法で得られた触媒が高いエチレン+プロピレン収率を与えること及び高溫域でも劣化せず高い触媒活性を維持することが理解される。

参考例1

特開昭60-126233(4)

空気中で焼成を行い、水素型に変換し、II型ZSM-5を得た。

参考例2

参考例1において、結晶化調整剤として、テトラブチルアンモニウムプロマイド0.82gを用いた以外は参考例1と同様にしてII型ZSM-11を得た。

実施例1

参考例1で得られたII型ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)5gを、水10mlに $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.14gを入れた溶液と混合した。この混合物を約80°Cで20時間保つた後、混合物を乾燥器中100~110°Cで蒸発乾固させる。しかし後、空気中200°Cで2時間、500°Cで18時間焼成してCa型-ZSM-5を得た。

実施例2~3

実施例1で記したと同様の方法を用いて、ただII型ZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変えてCa型ZSM-5を得た。

実施例4

II型ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$)6.0gを、水10mlに $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6.0gを入れた溶液と混合

硝酸アルミニウム水和物1.14gを水90gに溶かし、A液とし、キヤタロイドSI-30水ガラス、(触媒化成剤、 SiO_2 30.5%、 Na_2O 0.42%)60gを水40gに溶かし、これをB液とした。激しく攪拌しながらA液中にB液を加え、次に水20gに水酸化ナトリウム1.26gを溶かしたものと加える。更に水30gにテトラブチルアンモニウムプロマイド8.11gを溶かしたものと加え、約10分間攪拌を続けて、水性ゲル混合物を得た。この仕込みモル比は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ である。

この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧下160°Cで18時間攪拌しながら(500r.p.m)水熱処理をした。反応生成物は遠心分離器を用いて固体成分と溶液部に分け、固体成分は充分水洗をほどこし、更に120°Cで5時間乾燥した。次に空気中520°Cで5~10時間処理した。次のこの焼成済結晶性アルミニシリケート1gに対して0.6N塩化水素水溶液を15mlの割合で混合し、室温で24時間攪拌処理をした。その後室温で充分水洗の後、120°Cで乾燥し、次いで520°Cで5時間

し、約80°Cで2時間保つた。この混合物から遠心分離によりゼオライトを分離し、90°Cで1晩乾燥し、しかし後500°Cで3時間焼成してCa型ZSM-5を得た。

実施例5~6

実施例1で示したと同様の方法を用いて、ただSr塩として $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 2.07g、Ba塩として $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.67gに変えてそれぞれSr型ZSM-5、Ba型ZSM-5を得た。

実施例7

実施例1で記したと同様の方法を用いてZSM-11($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)をCaで変性しCa型ZSM-11を得た。

比較例1

仕込みモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$)のZSM-5を水素型に変換した後、常法によりカルシウムイオンでイオン交換を行なつた。

即ち、試料5gに対し1Nの CaCl_2 溶液を初回に40ml加え、還流コンデンサーを装着して80°Cに調節したオイルバス中で攪拌を行なつた。

約3時間ごとにデカンテーションにより交換液を除き、新しい交換液を30ml加えた。この操作を20回繰り返した後、 Ca^{2+} イオンが認められなくなるまでよく水洗液過し、乾燥後500°Cで3時間焼成を行なつてカルシウム担持型とした。カルシウムの担持量は等電的量の45%であった。

比較例2

II型ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$)を比較例1に記したと同様にしてストロンチウムイオンでイオン交換した。

比較例3

II型ZSM-11($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)を比較例1に示したと同様にしてカルシウムイオンでイオン交換した。

第 1 表

触媒の種類	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	金属	反応温度(°C)	有効転化率(%) ^(※1)	選択率(%) ^(※2)		
					C ₂ '	C ₃ '	C ₂ ' + C ₃ '
参考例 1	200	—	540	100	1.21	0.67	1.88
" 2	200	—	540	100	13.15	25.52	38.67
実施例 1	200	Ca	540	100	10.12	44.10	54.22
" 2	50	Ca	540	100	11.20	45.41	56.61
" 3	25	Ca	540	100	15.20	39.94	55.14
" 4	70	Ca	540	100	12.38	42.59	54.97
" 5	25	Sr	540	100	7.64	44.14	51.78
" 6	25	Ba	540	100	6.51	43.03	49.54
" 7	200	Ca	540	100	8.70	44.72	53.42
比較例 1	300	Ca	540	100	11.70	29.20	40.90
" 2	300	Sr	500	100	11.60	35.10	46.70
" 3	200	Ca	540	100	11.37	27.33	38.10

(※1) 供給メタノールに対するジメチルエーテルは未反応原料としたカーボンベースの転化率

(※2) ジエチルエーテルは未反応原料とみなし、それ以外の全生成物に対するカーボンベースのC₂' 及びC₃' の選択率